

②日本国特許庁(JP)

③特許出願公開

④公開特許公報(A) 平3-223665

⑤Int.Cl.*

G 01 N
27/42
27/28

識別記号 序内整理番号

3 0 1 Z 6923-2G
3 2 1 F 7235-2G

⑥公開 平成3年(1991)10月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑦発明の名称 クーロメトリック電気化学検出器

⑧特 願 平2~19648

⑨出 願 平2(1990)1月29日

⑩発明者 倉 橋 民 雄 京都府向日市寺戸町八反田7-7

⑪出願人 有限会社倉橋技研 京都府向日市寺戸町八反田7-7

⑫代理人 弁理士 新実 健郎 外1名

発明の名称

検出器として新規構造を接続するようにしたことを特徴とする流路多チャンネル・フレースルー型クーロメトリック電気化学検出器。

1. 発明の名称

クーロメトリック電気化学検出器

2. 特許請求の範囲

平板状绝缘体の中心孔に多孔質導通材料を被覆し、前記绝缘体の両面にそれぞれ前記中心孔への入口及び出口を有してなる作用電極セルと、

前記作用電極セルの入口及び出口に対応する導通開口を有する自身の中心線上に沿った導通部と、この導通部に貫通した参照電極支持孔とを形成し、少くとも前記導通部に接する部分が導電性材料からなり、この部分を対極として外部に接続するための電子取付孔を有してなる参照電極・対極セルを、それぞれ後述観察え。

前記作用電極セル及び参照電極・対極セルを、前記中心孔の入出ロと前記導通部の導通開口が接続するよう交互に配置して1本の検出器を構成し、上流側に設置する作用電極セルと、下流側に設置した参照電極・対極セルとを1組の

3. 発明の詳細な説明

基礎上の利用分野

本発明は、クロースルー型ターロメトリック電気化学検出器に関するものである。

従来の技術

電気化学検出器は高速液体クロマトグラフ(HPLC)やカーネオシクタクション分析(FIA)に適した検出器として広く利用されている。一般に、電気化学検出器は光学的もしくは物理的な機器による検出器に比べて測定対象物質に選択性があり、それらの対象物質を比較的高濃度で検出することができる。また、電極表面を化学修飾することにより測定対象物質に特異性をもたせることと、操作が比較的簡単であること等の利点を有するものである。

一方、電気化学検出器は測定対象物質を電気化学的に酸化あるいは還元するため、分子構造を変化させる液槽型の検出器でもあることに留意すべきである。

発明が解決しようとする課題

からなり、この部分を対極として外側に接続するための電子取付孔を有してなる参照電極・対極セルを、それぞれ液槽部構成。

前記作用電極セル及び参照電極・対極セルを、前記中心孔の入出口と前記貫通流路の端面開口が連通するように交互に横断配置して1本の検出流路を構成し、上液側に位置する作用電極セルと、下液側に構成した参照電極・対極セルとを1組の検出器として計測回路に接続するようにしたことを特徴とする直列多チャンネル・クロースロー型ターロメトリック電気化学検出器を構成したものである。

作用原理

電気化学検出器の一般的原理は、参照電極電位を基準として作用電極に所定の電圧を加え、この作用電極と対極(補助電極)との間で試料液の定電位電解を行い、これによって溶液中に含まれる電気化学的活性物質の濃度を測定するいわゆる三級式定電位電解方式を適用するものである。

本発明は上記の構成において、各1基の作用電

極セルと、対極電極・対極セルの面積が小さいため、電解効率の低いアンペロメトリック電気化学検出器しか構成できなかつた。

本発明の目的は、電気化学検出器において作用電極の表面積を大きくし、測定対象物質のほぼ全量を電解するターロメトリック型とし、さらに、検出ネットを被膜銀底列に導線を有するマルチチャンネル方式として対象物質の還元反応の可逆性及び非可逆性に応じた測定を行うことができる電気化学検出器を提供することである。

課題を解決するための手段

上記の目的を達するため、本発明は、平板状銀基材の中心孔に多孔質電極材料を充填し、前記銀基材の端面にそれぞれ前記中心孔への入口及び出口を有してなる作用電極セルと、

前記作用電極セル入口及び出口に対応する端面開口を有する自身の中心軸に沿った貫通流路と、この流路に直通した参照電極支持孔とを形成し、少なくとも前記貫通流路に接する部分が導電性材料

を有する。参照電極・対極セルとを直近接に配置して一つの直列チャレンネルとしたものを直列銀底列に配置し、溶液はこれらのチャレンネルを通過して循環するようになっている。そして、各チャレンネルは各独立したボタング・スティックから任意に銀走された印加電圧を加え、これらを通過する溶液中の酸化あるいは還元電流を検出し、測定するものである。したがって、チャレンネル毎に印加電圧を調節させることによる酸化又は還元成分の選択的な測定や、酸化及び還元反応に因する可逆成分と非可逆成分との識別等を効果的に行うことができる。

実施例

実施例における電気化学検出器の外観を示す第1図において、(1)は液入口固定ブロック、(2)は最終チャレンネルの対極本体を適用した液出口固定ブロック、(3)及び(4)は前記液入口固定ブロック(1)及び液出口固定ブロック(2)間に交互に横断配置された作用電極セル及び対極本体(参照電極・対極セル)を総括して指示するものであ

る。

第2図に最もよく示す通り、固定ブロック(1)及び(2)はそれぞれ外端面に開口した通液パイプ接続口(1-a)及び(2-a)を有し、各接続口は内端面に開口する小径の通液口(1-b)及び(2-b)を有する。作用電極(3-a)～(3-d)の各々には中心孔(5)を、対板本体セル(4-a)～(4-d)の各中心部には前記通液口(1-b)、(2-b)と同一口径のチャシネル孔(6)が形成される。これにより通液口(1-b)、(2-b)間に於いて中心孔(5)及びチャシネル孔(6)の反対配列からなる通路が形成される。通液口(1-b)、(2-b)及びチャシネル孔(6)の口径は、この場合0.5mmに設定される。なお、(21)及び(22)はそれぞれ入口側及び出口側の通液パイプである。次に、各部分の詳細について説明する。

液入口固定ブロック(1)は液出口固定ブロック(2)と共にすべてのセル及び対板本体を構成するため、一方のブロックとして機械的強度及び電気絶縁性の優れた樹脂材料、例えば三ツア化・

タフ化エチレン樹脂から形成された略正方形の複数面を有する直方体からなり、好ましくは四隅が円錐状に面取り加工されている。また、西側に送液した位置には外端面より穿通されるとボルトのための孔(7)が形成されている。

液出口固定ブロック(2)はこの場合複数面チャシネルの対板本体セル(4-d)を組ねており、導電性を有すると共に機械的強度及び腐食耐性の優れたステンレス鋼からなっている。このブロック(2)において、対板本体(4-d)となる内側寄り部分の上端面からは導板電極を支持するための導板取付孔(8)が開口している。この開口(8)の底部は小孔により通液口(2-b)と連通している。また、西側の近傍には固定ブロッカ(1)のボルト孔(7)に対応するボルト孔(9)が設けられている。液出口固定ブロック(2)の外端面は第3図に示す通りである。

作用電極セル(3)は第4図及び第5図に示す通り、ブロック(1)及び(2)に対応する通液面をもつた厚さ約3.5mmの比較的扁平な、例えは四

タフ化エチレン樹脂製の板体からなり、その中心貫通孔に、前記中心孔(5)を形成する熱収縮性チューブ(10)で接着した多孔質グリシーカーボン(11)を装填したものであり、このグリシーカーボン(11)が作用電極として用いられる。この場合、熱収縮性チューブ(10)は熱加工によりグリシーカーボン(11)と作用電極(11)の両端面から突出した筒端部が、熱収縮した後態において、わずかに熱膨張した状態にあるセル(3)の貫通孔内に挿入され、セル(3)の冷却後の収縮により固定される。さらに、セル(3)の表面と整合させられたチューブ(10)の端と、セル(3)の貫通孔との隙間には適当な接着剤が充填固定される。この接着剤の接着性を高めるため、好ましくはセル(3)の貫通孔を適当に前処理することができる。作用電極(11)にはセル(3)の上端部より挿入した信号引出し線(12)の先端が当接している。このようなセル(3)の構成により電極(11)材料であるグリシーカーボンの内部表面が完全にシールされ、被覆のない状態で表面積のきわめて大きい作用電極が提供される。

なお、信号引出し線(12)も電極(11)と同一材料、すなわちグラシーカーボンにより形成することが望ましい。このようにして形成された作用電極セルの両端面は、適當な柔軟性及び導電性を有する糊接着パッキング(13)を介して各ブロック(1)、(2)又は対応する対板本体(4)の端面に接接着する。

対板本体(4)は第1図～第3図、並びに第6図に示す通り、上端部よりチャシネル孔(6)（固定ブロック(2)の裏側部分においては通液口(2-b)となる。）に通路した導板電極支持孔(8)を有し、これには導板電極(14)が挿入される。対板本体(4)は対板として作用するため、液出口固定ブロック(2)と同様な材料（ステンレス鋼）より形成され、下部から導電性を有するのに材料からなる対板端子(15)を接続するための端子孔(16)が穿設されている。導板電極(14)としては、この場合ノンリード型の銀・電化銀電極が用いられる。対板本体セル(4)においても作用電極セル(3)と同様、西側の近傍にボルト穿孔孔を有する

が、このセル(4)は導電性であるため、ボルトによって他のセル等と短絡しないようにするため、頭部のボルト接続孔の孔面には適度な絶縁被覆材料が被覆される。

以上の通りに構成された電気化学検出器の入口側を液体クロマトグラフに接続し、溶液液に導電性パッキンを施してカチゴールアミンその他の生体試料を分析した結果は、次の通りである。なお、カラムにはODS5 μm、φ4×25.0 mmを用い、各チャンネルの印加電圧をCH1: 6.00 mV、CH2: 2.00 mV、CH3: 6.00 mV、CH4: 2.00 mVとして測定した。第7項に示す通り、まず、CH1(入口側に最も近いセル(3a)及び(4a))により検感されるチャンネル、以下、この順序による。)において、電気化学活性物質は5種類とも検出される。次に、CH2ではこれらサブマルの還元電位となっているため、CH1では5番目に出ていた非可逆な還元反応を示すピーカ(バニラルオクタリックアシド)が消滅している。さらに、CH3では再度酸化電位

を加えるため、酸化電流が流れ、CH4では、さらに酸化電位を印加したため、還元電流が流れることを示している。

発明の効果

上記のことから明らかとなり、本発明の電気化学検出器によれば、電解液の導れたクロロドリック測定が可能である。また、試料溶液の酸化又は還元電位による成分の識別、及び反応物質と非可逆物質の識別等との効率的な利用が可能である。

4. 製品の簡単な説明

第1図は製品を一剖分離して示す実施例の電気化学検出器の構造図。

第2図はその要部の断面図。

第3図はその出口側端面図。

第4図は作用電極セルの断面図。

第5図はその作用環状セルの中心部拡大断面図。

第6図は対極本体の端面図。

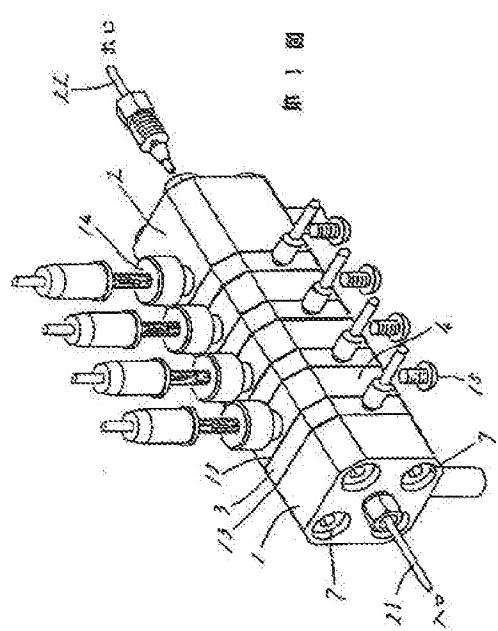
第7図は第1～第4のチャネルにおける測定結果を示すグラフである。

- (1) ……水栓孔
- (2) ……熱収縮管チューブ
- (3) ……グラシーカーボン作用電極
- (4) ……導電性パッキン
- (5) ……作用電極セル
- (6) ……バニラルオクタリックアシド
- (7) ……ボルト孔
- (8) ……開口

特許出願人 有限会社 富士技術
代表者 大野英三郎 (外1名)

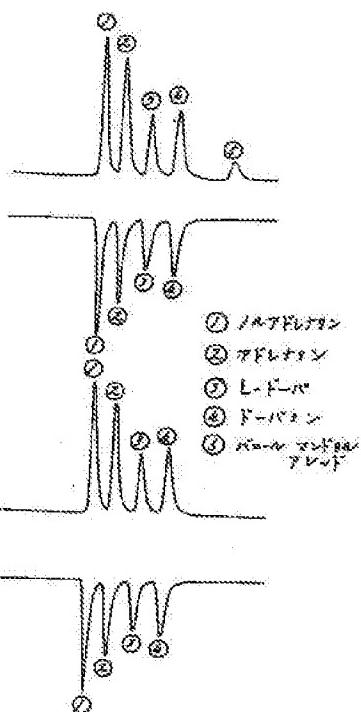
- (1) ……液入口固定ブロック
- (2) ……液出口固定ブロック
- (3) ……作用電極セル
- (4) ……対極本体
- (5) ……中心孔
- (6) ……チャンネル孔
- (7) ……ボルト孔
- (8) ……開口

特開平3-223665(5)



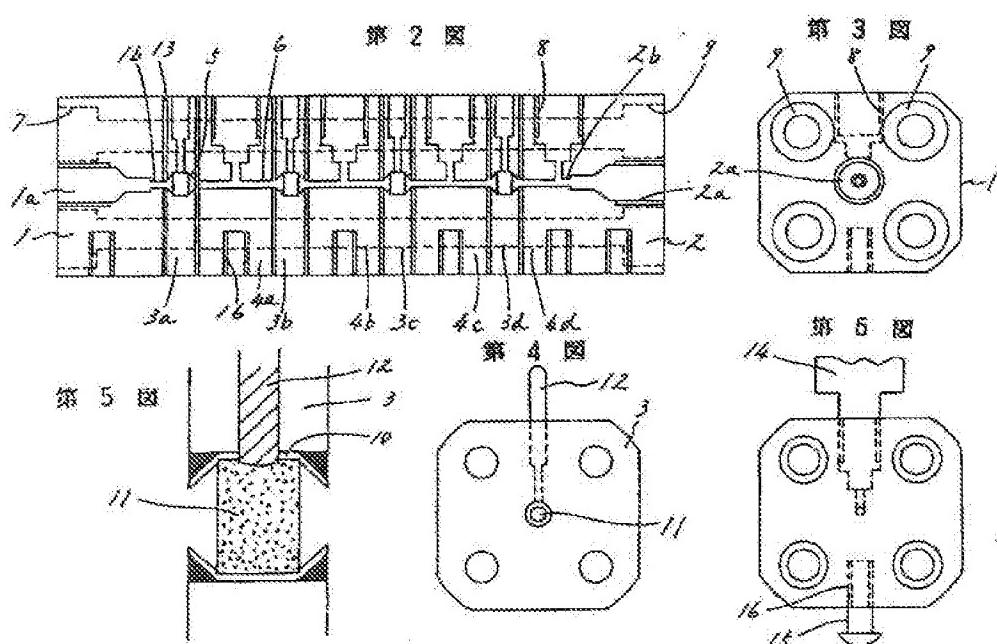
第1図

(a) CH₁



(c) CH₃

(d) CH₄



特許庁文書 三

平成2年12月5日

特許庁長官 謹

1. 事件の表示 平成2年特許第19848号

2. 発明の名前 ターロストリック電気化学液出器

3. 納正をする者

本件との関係 特許出願人

名 称 有限会社 通機技術研

4. 代 理 人

住所 〒604
京都市中京区鶴舞町通三条上る丸屋町330番地の1
氏名 (5383) 沢田一新 実業所

5. 納正命令の日付 毎月修正

6. 納正により増加する請求項の数

7. 納正の対象 明細書、発明の詳細な説明の部

8. 納正の内容

(1) 明細書、第12頁第7行、「困難」とあるを、「可能」と修正する。

特許庁
12.7

Reference 4: (JP No. 03-223665)

As best shown in Fig. 2, fixed blocks (1) and (2) respectively include liquid flowing pipe connecting ports (1a) and (2a) open in the outer end faces thereof. Each connecting port (1a), (2a) includes a small liquid flowing ports (1b) and (2b) open on the inner side thereof. Each of working electrodes (3a)~(3d) includes a center hole (5) and the center shaft of each of counter main electrodes (4a) ~ (4d) defines a channel hole (6) of a same diameter as the liquid flowing ports (1b), (2b). With this, between the liquid flowing ports (1b), (2b), there is formed a liquid passage comprising repeated arrangements of the center holes (5) and the channel holes (6). The diameter of the liquid flowing portions (1b), (2b) and the channel hole (6) is set to 0.5 mm in this case. Incidentally, numerals (21) and (22) denote inlet and outlet flow pipes respectively.